

·研究简报·

沉淀聚合法制备窄分散聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-乙醇二甲基丙烯酸酯)功能聚合物微球*

蒋旭红^{1,2**} 涂伟萍¹

(¹ 华南理工大学化学与化工学院 广州 510640) (² 仲恺农业工程学院化学与化工系 广州 510225)

摘 要 以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为共聚单体,采用沉淀聚合法制备了不同交联度的窄分散聚合物微球,考察了共聚单体对聚合物微球粒度、分散性以及产率的影响,并用扫描电镜(SEM)和红外光谱对微球进行了表征,SEM 结果显示当 EGDMA 的比例在 40 mol% ~ 70 mol% 之间时,可得到单分散的 poly-(GMA-co-EGDMA)微球.

关键词 沉淀聚合, 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA), 功能聚合物微球

聚合物微球已经成为重要的功能高分子材料,它在涂料、胶粘剂、纸张表面加工以及塑料添加剂等方面有着广泛的应用^[1],近年来更被发展用于某些高新技术领域,例如生物技术、信息技术以及电子技术等领域^[2~5].由于这种应用上的过渡,对于聚合物微球粒径和均一性及其功能的精确控制就显得更加重要^[6,7].其中高交联的聚合物微球由于其优良的热稳定性、抗溶剂性以及耐摩擦性,越来越引起人们的注意.乳液聚合、悬浮聚合以及分散聚合是合成聚合物球状粒子常用的方法,但是乳液聚合通常得到单分散的亚微米球状粒子,悬浮聚合虽然可以得到微米球状粒子,然而粒径分布较宽.此外,以上所有的方法都需要用适当的稳定剂或表面活性剂^[8,9].由 Stover^[10] 小组发展的沉淀聚合法为单分散交联微球的合成提供了方便、直接的途径,而且这种方法不需要任何稳定剂或表面活性剂.

以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)作为功能性单体制备的功能聚合物微球引起了人们极大的兴趣,GMA 单体具有反应性的环氧基,给使用者很大的自由度和灵活度来对聚合物进行后设计.赵中璋和苏天升等^[11]以及 Shapoval 和 Horak^[12]分别利用分散聚合合成了 poly(GMA)微球,Smigol 和 Svec^[13]以及 Su 和 Wang 等^[14],则分别采用种子溶胀聚合和玻璃膜乳化聚合制备了单分散的 poly(GMA-co-ethylene dimethacrylate),但种子溶胀聚合制备工艺相对复杂,玻璃膜乳化聚合则需要特殊的反应设备. Choe 和 Jin 等^[15]以二乙烯苯作

为交联剂,采用沉淀聚合合成了不同粒径的 poly-(glycidyl methacrylate-co-divinylbenzene)微球.

到目前为止,沉淀聚合的微球通常为苯乙烯系聚合物,甲基丙烯酸酯^[16]、丙烯酸胺^[17]、苯乙烯^[18]、丙烯腈^[19]以及对氯甲基苯乙烯^[20]等许多单体都用在沉淀聚合中,与二乙烯苯(DVB)共聚生成聚合物微球.苯乙烯系单体疏水性较强,然而在许多应用中,要求使用的单分散微球比苯乙烯系单体合成的微球具有更宽的极性范围和功能性.为了拓宽微球的应用范围,我们采用极性更强的乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)替代 DVB 作为交联剂合成了交联的单分散或窄分散的 poly-(GMA-co-EGDMA)微球,研究了 EGDMA 含量对所制备的微球形貌、粒径及产率的影响.

1 实验试剂及处理方法

EGDMA,分析纯,天台云开化工有限公司,在使用前使用稀 NaOH 水溶液洗涤除去酚类阻聚剂;GMA, > 97.0%,广州双键公司提供;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,上海化学试剂公司;乙腈,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司.

2 poly(GMA-co-EGDMA)微球的合成

将不同配比的甲基丙烯酸缩水甘油酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯(GMA 与 EGDMA 的比为摩尔比,单体总量占溶剂质量的 3 wt %)溶于 60 mL 乙腈后置于 100 mL 烧瓶中,加入引发剂 AIBN(占单体总量的 2 wt %),超声脱气 5 min 后,将烧瓶连接到旋转蒸发仪上,通 N₂ 15 min 后密封,于室温加热至 70℃(约 40 min),保持 70℃反应 24 h,转速

为 20 r/min,反应结束后所得聚合物用甲醇反复离心分离洗涤后,于室温下真空干燥两天.合成反应的详细组成配比见表 1.

Table 1 The reaction recipe, the size, size distribution and the yield of poly(GMA-co-EGDMA) microspheres

Medium, CH ₃ CN	Initiator, AIBN	Monomer 3.0 wt% (to medium)				
		GMA (mol%)	EGDMA (mol%)	<i>D</i> _n (μm)	Uniformity	Yield (%)
60 mL	2 wt%	90	10	Soluble polymer		
	(to monomer)	80	20	with coagulum		5.5
		70	30	2.9	1.09	34.5
		60	40	3.2	1.03	51.0
		50	50	2.2	1.01	61.0
		40	60	2.3	1.01	58.4
		30	70	3.0	1.04	74.6
		20	80	2.2	1.08	79.9
		10	90	1.1	1.15	81.3

3 poly(GMA-co-EGDMA)微球的表征

将干燥的微球粘在双面胶上,真空中用离子溅射器对微球喷金钼,然后用 Hitachi S-4300 扫描电子显微镜(SEM)观测微球的形貌并从扫描电镜照片中测量 100 个微球的粒径,按以下公式计算微球的粒径大小及分布.

$$U = D_w/D_n, D_n = \sum_{i=1}^b n_i D_i / \sum_{i=1}^k n_i,$$
$$D_w = \sum_{i=1}^k n_i D_i^4 / \sum_{i=1}^k n_i D_i^3$$

其中 D_w 为微球的重均粒径, D_n 为微球数均粒径, n 为所测量的微球数, U 为微球粒径的分散度.

红外光谱分析采用 VECTOR-33 FT-IR 傅立叶红外光谱仪, KBr 压片, 红外光谱的扫描范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} .

4 结果

以 AIBN 为引发剂,采用乙腈作为溶剂,用沉淀聚合法在 70℃反应 24 h 合成了单分散或窄分散的 poly(GMA-co-EGDMA)微球.图 1(a) ~ 1(f) 为 EGDMA 和 GMA 在不同摩尔比下所得到的 poly(GMA-co-EGDMA)微球 SEM 照片.结果表明当交联剂 EGDMA 比例低于 10 mol% 时,不能形成聚合物微球;当 EGDMA 的比例达到 20 mol% 时,可以得到球形粒子,但有一些粘连及一些不规则的块状聚合物生成,这些粘连的和不规则的聚合物是没有交联的 poly(GMA),因为在室温下的 THF 中抽提 24 h 后这些聚合物可溶于 THF,而球

形的粒子则是交联的 poly(GMA-co-EGDMA).这说明在与 GMA 反应生成微球时,EGDMA 的投料比例是重要的影响因素.由于在沉淀聚合中没有任何稳定剂,所以需要高的交联度来避免聚合物凝结,得到稳定的聚合物微球.

poly(GMA-co-EGDMA)微球的粒径、粒径分布以及产率如表 1 所示.从表中可以看出,随着 EGDMA 的比例从 20 mol% 上升到 90 mol%,微球的粒径总体呈现下降的趋势,这种趋势与文献 [15] 报道的沉淀聚合合成 poly(GMA-co-DVB)微球的变化趋势相反,poly(GMA-co-DVB)微球的粒径随着交联剂 DVB 的比例升高而呈现增大的趋势.一般地,在沉淀聚合中最后所得微球的粒径由单体的转化率和初期的成核数目两个方面共同决定.在聚合物的良溶剂中,低聚物由于易溶解使得相分离延迟,导致了更大的微球粒径.随着交联度(EGDMA 分数)的增加,会生成大量的初期核,具有减小微球粒径的趋势.另一方面随着交联度的进一步增加,交联的低聚物更容易从体系中沉降,单体的转化率也随之增加,微球的产率也会提高.微球的粒径由这两个竞争的因素共同决定.在合成 poly(GMA-co-EGDMA)微球时,可能起主导作用的因素是随着 EGDMA 的比例从 20 mol% 上升到 90 mol%,乙腈对于 poly(GMA-co-EGDMA)的溶解性能下降,生成大量的初期核,初期成核数目增多导致微球粒径总体呈减小趋势.

随着 EGDMA 比例的升高,微球表面变得更为光滑,同时产率也从 5.5% 上升到 81.3%,这是由于聚合物交联度增大的缘故,这种变化趋势与 poly(GMA-co-DVB)微球相似.当 EGDMA 的比例在 40 mol% ~ 70 mol% 之间时(图 1b ~ 1e),得到单分散的球形聚合物,高于或低于这个比例范围则粒径分布变宽.

通过红外光谱(FT-IR)进一步证明了 GMA 和 EGDMA 两者之间的反应在 poly(GMA-co-EGDMA)微球中引入了反应性环氧基,聚合物微球的 FT-IR 谱图如图 2 所示.从谱图上可以看到,在 1725 ~ 1728 cm^{-1} 的强吸收峰和 1635 ~ 1637 cm^{-1} 的弱吸收峰对应于微球中 C=O 和 C=C 的伸缩振动峰而在 3550 cm^{-1} 附近的宽的羟基吸收峰,是由于 GMA 的开环反应所致.在 908 cm^{-1} 的弱吸收峰是环氧基的伸缩振动特征峰.随着 GMA 投料比的增加,环氧基和羟基的吸收峰显著增强.

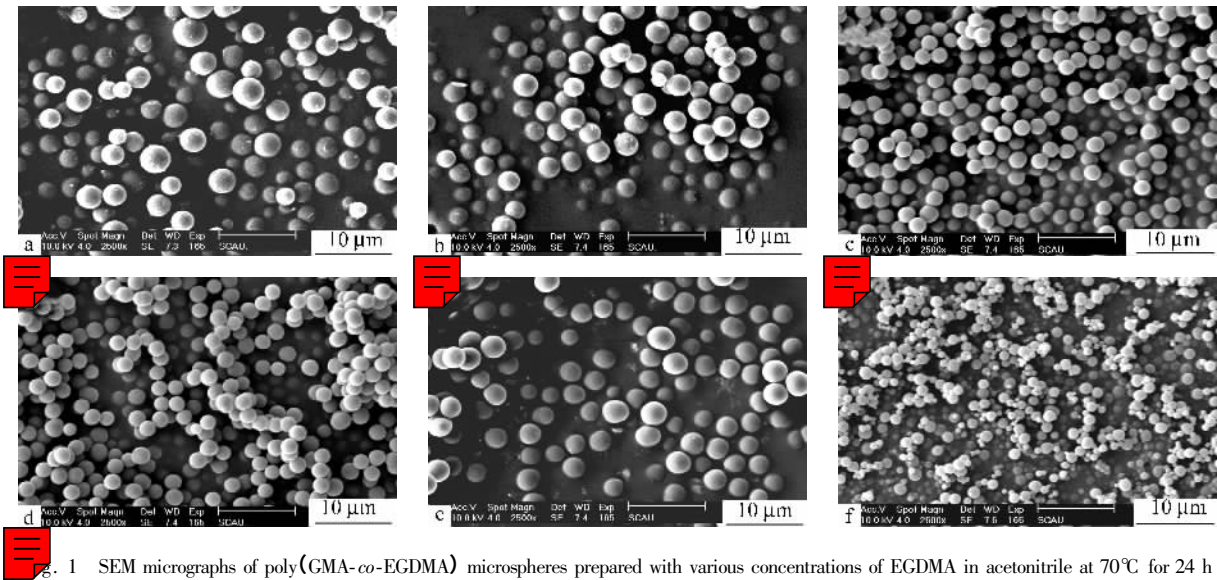


Fig. 1 SEM micrographs of poly(GMA-co-EGDMA) microspheres prepared with various concentrations of EGDMA in acetonitrile at 70°C for 24 h
a) 30 mol % ; b) 40 mol % ; c) 50 mol % ; d) 60 mol % ; e) 70 mol % ; f) 90 mol %

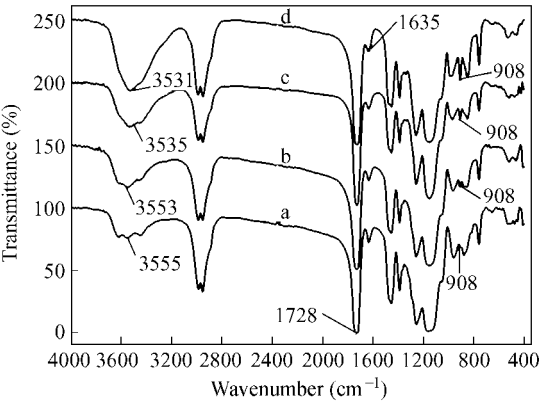


Fig. 2 FT-IR spectra of poly(GMA-co-EGDMA) microspheres
a) GMA 10 mol % ; b) GMA 30 mol % ; c) GMA 50 mol % ; d) GMA 70 mol %

5 结论

以乙腈为溶剂,EGDMA 为交联剂,在功能单体 GMA 的比例高于 20 mol % 时,采用沉淀聚合合成了稳定的、表面洁净的、粒径为 1.1 ~ 3.2 μm poly(GMA-co-EGDMA)单分散或窄分散的功能微球,该微球表面具有反应性的环氧基团,给使用者很大的自由度和灵活度对聚合物进行后设计制得各种新的功能基团,具有广泛的应用前景.

REFERENCES

1 Ma Guanghui(马光辉),Su Zhiguo(苏志国). Beijing(北京) :Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005.321 ~ 333
2 Li W H,Hamielec A E,Stover H D H.J Polym Sci Part A Polym Chem,1994,32 2029 ~ 2038
3 Zhang S H,Huang X,Yao N S,Horvath C J.J Chromatogr A,2002,948 193 ~ 201
4 Li S N,Yang X L,Huang W Q.Macromol Chem Phys,2005,206 1967 ~ 1972
5 Li S N,Yang X L,Huang W Q.Chinese J Polym Sci,2007,25(6) 555 ~ 563
6 McDonald C J,Bouck K J,Chaupt A B,Stevens C J.Macromolecules,2000,33 1593 ~ 1605
7 Sanders L M,Kent J S,McRae G I.J Pharm Sci,1984,73 1294 ~ 1297
8 Paine A J,Luymes W,McNulty J.Macromolecules,1990,23 3104 ~ 3109
9 Paine A J.Macromolecules,1990,23 3109 ~ 3117
10 Li K,Stover H D H.J Polym Sci Part A Polym Chem,1993,31 3257 ~ 3263
11 Zhao Zhongzhang(赵中璋),Yang Shuming(杨树明),Yang Yanguo(杨彦果),Tian Xiulan(田秀兰),Su Tiansheng(苏天升). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(1) 31 ~ 36
12 Horak D,Shapoval P.J Polym Sci Part A Polym Chem,2000,38 3855 ~ 3863
13 Smigol V,Svec F.J Appl Polym Sci,1993,48 2033 ~ 2039
14 Wang R W,Zhang Y,Su Z G.J Appl Polym Sci,2006,102 5018 ~ 5027

- 15 Jin J M, Lee J M, Ha M H, Lee K, Choe S. *Polymer*, 2007, 48 : 3107 ~ 3115
- 16 Yang S, Shim S E, Choe S. *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, 2005, 43 : 1309 ~ 1311
- 17 Jin J M, Yang S, Shim S E, Choe S. *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, 2005, 43, 5343 ~ 5346
- 18 Shim S E, Yang S, Jung H, Choi H H, Choe S. *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, 2004, 42 : 826 ~ 835
- 19 Lu Xianrong (鹿现永), Huang Da (黄达), Yang Xinlin (杨新林), Huang Wenqia (黄文强). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (2) : 103 ~ 107
- 20 Li S F, Yang X L, Huang W Q. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23 (2) : 197 ~ 202

NARROW-DISPERSE POLY(GLYCIDYL METHACRYLATE-co-ETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE) MICROSPHERES via PRECIPITATION POLYMERIZATION

JIANG Xuhong^{1,2}, TU Weiping¹

⁽¹⁾ *Institute of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640*

⁽²⁾ *Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Technology, Guangzhou 510225*

Abstract Narrow-dispersion or monodisperse poly-(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (poly-(GMA-co-EGDMA)) microspheres with stable and smooth surface and particle size in the range of 1.1 ~ 3.2 μm were prepared by precipitation polymerization in neat acetonitrile in the absence of any stabilizer and with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The comonomer feed ratio has much effect on the morphology and the size of the resultant polymer particles. As the EGDMA content increased from 20 mol% to 90 mol%, the yield increased from 5.5% to 81.3%, while the particle size had a tendency to decrease with the EGDMA content. The SEM images indicated that the monodisperse microspheres were obtained with EGDMA fraction in comonomer loading from 40 mol% to 70 mol%. The FT-IR spectrum showed the characteristic peaks at 1725 ~ 908 cm^{-1} assigned to the confirmation of the polymerization between GMA and EGDMA.

Keywords Precipitation polymerization, Ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA), Glycidyl methacrylate (GMA), Functional polymer microsphere